

гидроксильных групп, вследствие чего возникает определенный дефицит ионов кислорода в решетке. Поскольку для циркония не характерно образование ионов Zr^{3+} , свободный электрон локализуется на анионной вакансии. Наличие анионных вакансий характерно для тетрагональной и кубической модификаций ZrO_2 с 8-координированными ионами Zr^{4+} [17]. Введение в решетку $T-ZrO_2$ двух- и трехзарядных ионов (Zn^{2+} , Al^{3+} , VO^{2+} , Bi^{3+}) может привести к уменьшению числа анионных вакансий, а введение высокозарядных катионов (Cr^{6+}) — к их увеличению. Этим может объясняться изменение кислотности нанесенных на ZrO_2 вольфраматных кластеров.

Таким образом, промотирование вольфраматсодержащего ZrO_2 ионами Ti^{4+} , Sn^{4+} и Cr^{6+} приводит к повышению активности катализаторов в реакции крекинга кумола. Напротив, введение в решетку WO_3/ZrO_2 ионов Zn^{2+} , VO^{2+} и Bi^{3+} ведет к снижению его активности.

РЕЗЮМЕ. Вивчено фазовий склад і каталітичну активність WO_3/ZrO_2 , допованого йонами Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{6+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , Ce^{3+} , VO^{2+} і Bi^{3+} , у реакції деалкідування кумолу. Показано, що допування WO_3/ZrO_2 різними елементами приводить як до підвищення, так і до зниження його каталітичної активності. Знайдено кореляцію між каталітичними властивостями і зміною температурних границь існування тетрагональної фази оксиду цирконію в допованому WO_3/ZrO_2 .

SUMMARY. Phase content and catalytic activity of WO_3/ZrO_2 , doped with Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{6+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , Ce^{3+} , VO^{2+} і Bi^{3+} ions, in cumene cracking process have been studied. It is shown that doping of WO_3/ZrO_2 with different ions leads as to increasing and to decreasing of

it catalytic activity. A correlation between catalytic properties and temperature range existing of tetragonal zirconia in doped WO_3/ZrO_2 samples is determined.

1. Hino M., Arata K. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. -1988. -№ 18. -P. 1259—1260.
2. Kuba S., Lukinskas P., Grasselli R.K. et al. // J. Catal. -2003. -**216**. -P. 353—361.
3. Brei V.V., Melezhyk O.V., Prudius S.V. et al. // Stud. Surf. Sci. Catal. -2002. -**143**. -P. 387—395.
4. Sakthivel R., Prescott H., Kemnitz E. // J. Molec. Catal. A. -2004. -**223**. -P. 137—142.
5. Scheithauer M., Bosh E., Schubert U.A. et al. // J. Catal. -1998. -**177**, № 1. -P. 137—146.
6. Gao Z., Xia Y., Hua W., Miao C. // Topics Catal. -1998. -**6**. -P. 101—106.
7. Chong-Jiang Cao, Song Han, Chang-Lin Chen et al. // Catal. Commun. -2003. -**4**. -P. 511—515.
8. Hua W., Sommer J. // Appl. Catal. -2002. -**232**. -P. 129—135.
9. Wong S.T., Li T., Cheng S. et al. // J. Catal. -2003. -**215**. -P. 45—56.
10. Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В. // Зав. лаб. -1994. -**60**, № 1. -С. 28.
11. Pacheco G., Fripiat J.J. // J. Phys. Chem. B. -2000. -**104**. -P. 11906—11911.
12. Boyse R.A., Ko E.I. // J. Catal. -1997. -**171**. -P. 191—207.
13. Barton, M. Shtein, R.D. Wilson et al. // J. Phys. Chem. B. -1999. -**103**. -P. 630—640.
14. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. -М.: МГУ, 1976.
15. Брей В.В. // Теорет. и эксперим. химия. -2003. -**39**, № 1. -С. 60—63.
16. Arata K. // Adv. Catal. -1990. -**37**. -P. 165—211.
17. Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальгуев С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью: Состав, структура, фазовые превращения. -М.: Наука, 1987.

Институт сорбции и проблем эндозкологии НАН Украины, Киев
Институт химии поверхности НАН Украины, Киев

Поступила 14.04.2005

УДК 541.128.3 + 542.943.7

В.Я. Забуга, Г.Г. Цапюк, В.К. Яцимирський, А.В. Романівська, М.Ю.Федорчук

КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ОКСИДІВ МАРГАНЦЮ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ САЖІ

Досліджено окиснення сажі киснем повітря у присутності ацетату марганцю при атмосферному тискові в діапазоні температур 633—703 К. Встановлено, що за певних умов каталітичне окиснення сажі перебігає у двох різних стаціонарних режимах. Зроблено спробу оцінити константу швидкості лише каталітичного процесу, вичленивши її з ефективної константи k_{ef} , яка характеризує сумарний процес і визначається при обробці експериментальної кінетичної кривої.

© В.Я. Забуга, Г.Г. Цапюк, В.К. Яцимирський, А.В. Романівська, М.Ю.Федорчук, 2006

Метою проведеного дослідження було визначення каталітичної активності оксидів марганцю в реакції окиснення сажі шляхом порівняння констант швидкості каталітичного і некаталітичного процесів.

Окиснення вугілля в присутності твердих каталізаторів, на відміну від інших каталітичних процесів, має ту особливість, що через малу рухливість як каталізатора, так і реагента контакт між ними здійснюється важко. Тому в зразку не всі часточки вугілля знаходяться в контакті з каталізатором. При окисненні сажі, що містить каталітичну домішку, фактично відбуваються два паралельні процеси — каталітичний і некаталітичний. Співвідношення на користь каталітичного процесу можна змінити, збільшуючи вміст каталізатора у зразку, але це зменшує ступінь використання каталізатора, що погіршує оцінку його активності. При зменшенні вмісту каталізатора ступінь його використання збільшується, але при цьому зростає частка некаталітичного процесу.

У цій роботі зроблена спроба оцінити константу швидкості лише каталітичного процесу, вичленивши її з ефективної константи k_{ef} , яка характеризує сумарний процес і визначається при обробці експериментальної кінетичної кривої. Для цього експеримент виконували при малому вмісті каталізатора у зразку. Каталізатор вводили змочуванням сажі розчином солі металу, що повинно сприяти рівномірному його розміщенню на поверхні часточок сажі у вигляді йонів, а після висушування і термічного розкладу солі — у вигляді молекул оксиду. Оцінювався ступінь покриття поверхні сажі молекулами каталізатора і приймалася гіпотеза, що цей ступінь дорівнює частці вуглецю, який окиснюється каталітично.

За вказаних умов кінетичне рівняння окиснення зразка (в кінетичному режимі) має вигляд:

$$-\frac{dg}{dt} = k_C g(1 - \theta)C_{O_2} + k_Z \theta g C_{O_2} = k_{ef} g C_{O_2}, \quad (1)$$

де k_C і k_Z — константи швидкості некаталітичного і каталітичного процесів відповідно, θ — ступінь покриття поверхні сажі каталізатором.

Як впливає з рівняння (1), зв'язок між константами швидкості виражається формулою:

$$k_Z = k_C + \frac{k_{ef} - k_C}{\theta}. \quad (2)$$

Ступінь покриття поверхні дорівнює:

$$\theta = \frac{\omega N_A}{MS} C, \quad (3)$$

де ω — посадковий майданчик молекули ката-

лізатора, см^2 ; N_A — число Авогадро, моль^{-1} ; M — молярна маса каталізатора, $\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$; S — питома поверхня сажі, $\text{см}^2\cdot\text{г}^{-1}$; C — масова частка каталізатора в вихідному зразку.

Посадковий майданчик розраховували за формулою:

$$\omega = \left(\frac{M}{dN_A} \right)^{2/3}, \quad (4)$$

де d — густина речовини каталізатора, $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$.

Ступінь покриття поверхні сажі каталізатором, вважаючи що це оксид MnO , знаходили з використанням таких даних: $M=70.95$ $\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$, $d=5.45$ $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$ [1], посадковий майданчик, розрахований за формулою (4), дорівнює $\omega=7.76\cdot 10^{-16}$ см^2 .

Кінетику окиснення сажі киснем повітря вивчали гравіметричним методом при атмосферному тиску в температурному діапазоні 633—773 К з використанням моделі зразка "вугілля в стаканчику" [2]. Об'єм стаканчика — 2.9 см^3 , площа поперечного перерізу $S=1.5$ см^2 . Використовували беззолну сажу марки К354 з питомою поверхнею 88 $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ і зольністю 0.05 %. Результати кінетичного експерименту обробляли за допомогою рівняння кінетичної кривої (5) [3]:

$$t = t_1 + \frac{(g_1 - g) \left(G - \frac{g_1 + g}{2} \right)}{A C_{O_2}} + \frac{1}{k_{ef} C_{O_2}} \cdot \ln \frac{\text{sh}(h_1)}{\text{sh}(h)}, \quad (5)$$

$$\text{де} \quad h = (g - g_0 C) \sqrt{\frac{k_{ef}}{A^*}}; \quad (6)$$

$$A^* = A \eta^2; \quad (7)$$

$$A = \frac{2}{x + 1} \cdot 60 M S^2 \rho D, \quad (8)$$

k_{ef} — константа швидкості сумарного процесу, $\text{см}^3\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{хв}^{-1}$; A і A^* — дифузійні константи в газовій фазі і в зразку, $\text{г}^2\cdot\text{см}^3\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{хв}^{-1}$; G — ємність стаканчика, виражена вагою сажі в грамах; g_0 , g_1 і g — вихідна, початкова і поточна маси зразка, г; h_1 і h — початкова і поточна безрозмірні висоти зразка; t_1 і t — початковий і поточний час, хв; C_{O_2} — концентрація кисню в повітрі, $\text{моль}\cdot\text{см}^{-3}$; D^2 — коефіцієнт дифузії кисню в повітрі, $\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$; ρ — насипна маса зразка, $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$; η — поруватість зразка; x — частка CO_2 в продуктах окиснення вуглецю; $M=12$ — атомна маса карбону, $\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Ефективні константи швидкості визначали двома різними способами. Один з них полягав у мінімізації цільової функції F :

$$F = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(1 - \frac{t_i}{f_i}\right)^2, \quad (9)$$

де t_i — вимірюваний час; f_i — час, розрахований за рівнянням (5); N — кількість експериментальних точок на кінетичній кривій.

Знайдена цим способом константа позначена k_{\min} . Вона являє собою найбільш імовірне середнє значення ефективної константи швидкості для всього оброблюваного відрізка кінетичної кривої.

Окрім цього, ефективні константи швидкості розраховували за рівнянням:

$$k_i = \frac{\ln [\text{sh}(h_1)/\text{sh}(h)]}{(t - t_1) C_0 - \frac{(g_1 - g)(G - (g_1 + g)/2)}{A}}. \quad (10)$$

В останньому випадку розрахунок здійснювали ітераційним методом до сталого значення k_i , визначаючи в кожному циклі параметри h_1 і h за формулою (6) з використанням значення k_i , знайденого в попередньому циклі. Цей спосіб дозволяє визначити константу швидкості в кожній експериментальній точці і, таким чином, оцінити ступінь її постійності по ходу кінетичної кривої. Середнє арифметичне значення констант k_i позначено як k_{iter} .

Вода також справляє каталітичний вплив на процес окиснення вуглецю. Константа k_C у формулі (2) відповідає процесу, не прискореному введеним каталізатором, але, можливо, дещо прискореному слідами вологи, яка залишається в зразку після його висушування. Щоб усунути можливий вплив води на оцінку k_Z , константу k_C визначали при окисненні сажі, попередньо змоченої водою і висушеної в тому ж режимі, що й зразки з каталізатором. Оскільки температури експерименту при каталітичному і не каталітичному окисненні не співпадають, константи k_C і k_{ef} , знайдені при

різних температурах, обробляли за допомогою рівняння Арреніуса і далі обчислювали для однієї і тієї ж температури.

Через значну каталітичну активність оксидів марганцю при вмісті їх у зразках у кількості 3—5 % мас. в умовах проведення наших експериментів реалізується лише верхній термічний режим реакції [3], при якому процес контролюється зовнішнім дифузійним перенесенням кисню. При 0.5 % і 1.0 %-му вмісті Mn на кінетичних кривих мають місце перегини, тобто переходи від верхнього термічного режиму до нижнього (контрольованого процесами всередині зразка — внутрішньою дифузією та хімічним реагуванням) при досягненні певного ступеня вигорання вуглецю. При ще меншому вмісті каталізатора (0.05, 0.1 та 0.25 %) режим окиснення лише нижній, ізотермічний. Константи швидкості визначали лише з тих відрізків кінетичних кривих, які відповідають нижньому режиму. Параметри рівняння Арреніуса, знайдені за ефективними константами швидкості k_{\min} , приведені в табл. 1.

З використанням параметрів рівняння Арреніуса, представлених у табл. 1, розраховували ефективні константи швидкості каталітичного процесу k_{ef} при тій чи іншій температурі і константу швидкості некаталітичного процесу k_C при тій же температурі. При використанні в формулі (3) початкового значення вагової частки каталізатора в зразку (C_0) розраховували ступені покриття поверхні і за формулою (2) — константи швидкості каталітичного процесу. Їх значення для температури 660 К приведені в третій колонці табл. 2. В останній колонці наведені константи, розраховані з використанням середніх значень вмісту каталізатора на оброблюваному відрізку кінетичної кривої C_r . Цей розрахунок пов'язаний з тим, що на відрізку кривої, з якого визначається k_{ef} вуглець у зразку частково уже вигорів і

Т а б л и ц я 1

Параметри рівняння Арреніуса для ефективної константи швидкості k_{\min}

Вміст каталізатора, масова частка	Температурний інтервал, К	Передекспоненти і енергії активації			
		k_{\min}^0 , см ³ ·моль ⁻¹ ·хв ⁻¹	E_{\min} , кДж·моль ⁻¹	k_{iter}^0 , см ³ ·моль ⁻¹ ·хв ⁻¹	E_{iter} , кДж·моль ⁻¹
0	703–776	2.9·10 ²⁰	244 ± 23	2.6·1020	244 ± 23
0.0005	653–703	2.6·10 ¹⁶	185 ± 25	2.5·1016	184 ± 27
0.001	653–693	4.7·10 ¹⁴	160 ± 70	5.0·1014	160 ± 57
0.0025	633–673	1.4·10 ¹²	123 ± 80	1.8·1012	124 ± 82

Т а б л и ц я 2

Значення констант k_Z , розрахованих із k_{\min} при температурі 660 К на основі різних гіпотез щодо величини C у формулі (3)

Вагова частка каталізатора у зразку		k_Z при різних C у формулі (3)	
Початкова, C_0	На оброблюваному відрізку, C_t	$C=C_0$	$C=C_t$
0.0005	0.00063	13600	9130
0.001	0.0017	11900	6640
0.0025	0.0065	13500	6160
$k_{Z\text{середнє}}$		13000 ± 950	7310 ± 1600
Відносна похибка $k_{Z\text{середнього}}$		0.073	0.218

фактичний вміст каталізатора став більшим, ніж початковий. Як видно з табл. 2, використання у формулі (3) фактичного вмісту каталізатора C_t приводить до отримання інших значень констант каталітичного процесу k_Z . Видно також, що розходження у величинах констант, розрахованих різними методами, зменшуються при зменшенні вмісту каталізатора.

Вміст каталізатора у зразку в окремій точці кінетичної кривої розраховували за формулою:

$$C_i = \frac{g_0}{g_i} C_0, \quad (11)$$

а величину C_t знаходили як середнє арифметичне вмісту каталізатора в першій і останній точках оброблюваного відрізка кінетичної кривої.

Температурну залежність C_t виражали рівнянням:

$$\ln C_t = a_0 + \frac{a_1}{T}, \quad (12)$$

за допомогою якого перераховували C_t на необхідну температуру.

Константа швидкості хімічної реакції не повинна залежати від концентрації реагентів. І справді, незалежність константи швидкості окиснення чистої сажі від її маси підтверджується сталим значенням $k_{\text{ітер}}$ в межах оброблюваного відрізка кінетичної кривої. У випадку каталітичного процесу константа не повинна залежати і від вмісту каталізатора в зразку. Відмічена вище залежність k_Z від прийнятого значення для C може бути пов'язана з його неадекватністю. Величина C_t є лише наближеною оцінкою фактичного вмісту каталізатора, оскільки вона є усередненою не тільки по відрізку кінетичної кривої, але і в кожній точці кривої, де вона є середньою величиною для

працюючого шару зразка. Тому більш обґрунтованою повинна бути формула:

$$C_{\text{ef}} = (1 - \alpha)C_0 + \alpha C_t. \quad (13)$$

Ця формула дає середньозважене значення ефективного вмісту каталізатора C_{ef} . Величину коефіцієнта α , який визначає внески C_0 і C_t в оцінку k_Z , знаходили такою, щоб вона найкращим чином забезпечувала незалежність константи k_Z від вмісту каталізатора в зразку. Кількісним критерієм цього слугувала величина відносного середньоквадратичного відхилення k_Z від її середньоарифметичного значення при різних значеннях вмісту каталізатора, тобто величина $\Delta k_Z / k_{Z\text{середнє}}$. Рис. 1 демонструє одержані значення α і залежність їх від температури.

Як видно з рисунка, величина нормуючого коефіцієнта α зменшується при зростанні температури. Пояснюється це зміною перехідного режиму в зразку від кінетичного до внутрішньодифузійного. За кінетичного режиму відбувається вигорання вуглецю по всьому об'єму зразка, що приводить до збільшення концентрації каталізатора. Оскільки в цьому випадку весь каталізатор розподілений по об'єму зразка рівномірно і, отже, весь використовується, то $C=C_t$ і коефіцієнт α в формулі (13) повинен дорівнювати одиниці. При високих температурах процес стає внутрішньодифузійним (область Зельдовича), вигорання вуглецю відбувається в тонкому шарі біля зовнішньої поверхні зразка, каталізатор, що знаходився в цьому шарі, звільняється від вуглецю і в подальшому участі в реакції не приймає. Отже, при високих температурах процес весь час перебігає в тонкому шарі при концентрації каталізатора, близькій до по-

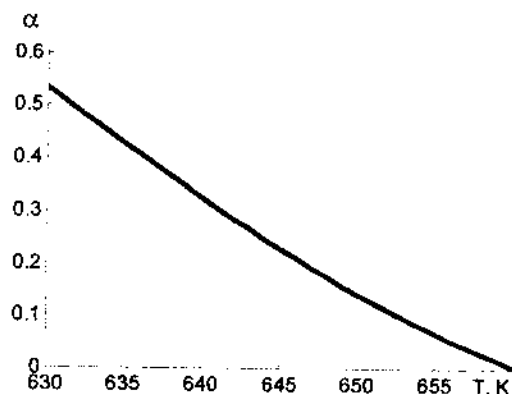


Рис. 1. Залежність коефіцієнта α в рівнянні (13) від температури.

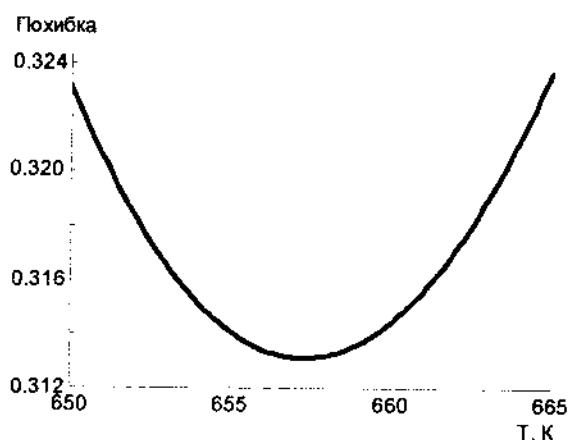


Рис. 2. Температурна залежність відносної похибки $\Delta k_{Z\alpha, \min} / k_{Z\alpha, \min}$

чаткової, і коефіцієнт α в рівнянні (13) повинен бути малим.

В подальшому константи $k_{Z\text{середн}}$ знайдені з використанням формули (13), позначаються як $k_{Z\alpha}$.

Відносна величина середньоквадратичного відхилення $k_{Z\alpha, \min}$ від її середньоарифметичного значення при різних вмістах каталізатора проходить через мінімум при температурі 657.5 К (рис. 2). Отже, незалежність константи швидкості каталітичного процесу $k_{Z\alpha, \min}$ найкраще реалізується при цій температурі.

Енергію активації каталітичного процесу знаходили із температурної залежності $k_{Z\alpha, \min}$, розраховуючи її за формулою (14). При 657.5 К вона дорівнює $171 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, константа швидкості — $1.15 \cdot 10^4 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$, передекспоненційний множник, знайдений з формули Арреніуса, дорівнює $4.28 \cdot 10^{17} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$.

$$E = RT^2 \frac{d \ln k_{Z\alpha}}{dT}. \quad (14)$$

Якщо каталітичну активність домішки характеризувати відношенням констант швидкості каталітичного і не каталітичного процесів, то її температурна залежність буде виражатися формулою на зразок рівняння Арреніуса:

$$A_{\alpha, \min} = \frac{k_{Z\alpha, \min}}{k_{C, \min}} = 0.00149 \cdot \exp\left(\frac{73600}{RT}\right). \quad (15)$$

При використанні k_{iter} в якості ефективних констант швидкості k_{ef} оптимальна температура за відносним відхиленням $k_{Z\alpha, \text{iter}}$ також дорівнює 657.5 К, енергія активації при цій температурі дорівнює $170 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, константа швидкості

— $1.14 \cdot 10^4 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$, передекспоненційний множник — $3.83 \cdot 10^{17} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$.

$$A_{\alpha, \text{iter}} = \frac{k_{Z\alpha, \text{iter}}}{k_{C, \text{iter}}} = 0.00134 \cdot \exp\left(\frac{74200}{RT}\right). \quad (16)$$

Згідно з формулами (15) і (16), активність каталізатора з підвищенням температури зменшується. Зумовлено це меншими значеннями енергії активації каталітичного окиснення сажі, порівняно з некаталітичним.

Імовірною причиною того, що найкращі статистичні показники активності припадають на температури, близькі до 660 К, є неспівпадіння температурних інтервалів, в яких вивчалися каталітичні процеси окиснення сажі і некаталітичний. Через неминучі похибки у визначенні енергії активації екстраполяція за межі вказаних температурних інтервалів також пов'язана з похибками, тим більшими, чим далі знаходиться інтерпольована величина від інтервалу, де вона вивчалася. Як видно з табл. 1, інтервали температур для каталітичного і некаталітичного процесів стикаються поблизу 700 К. При віддаленні від цього значення в бік низьких температур — зростає похибка екстрапольованої k_C , а при переході до більш високих температур — похибка екстрапольованих k_{ef} каталітичних процесів. І в тому і в іншому випадку це приводить, як видно з формули (2), до зростання похибки k_Z .

Механізми окисно-відновних реакцій, що прискорюються сполуками перехідних металів, зазвичай стадійні, а каталізатор, поперемінно реагуючи з окисником і відновником, змінює ступінь свого окиснення. Описані вище розрахунки проведені відповідно до гіпотези, що марганець у зразку знаходиться у вигляді MnO . Проте не можна виключати, що в умовах проведення реакції ступінь його окиснення більший. Так, рентгенофазовим аналізом встановлено, що після повного вигорання вуглецю в зольному залишку присутня фаза MnO_2 . Щоб перевірити, як позначиться на оцінці каталітичної активності оксиду марганцю гіпотеза щодо ступеня його окиснення, були проведені розрахунки і для інших гіпотетичних оксидів марганцю. Використовували такі дані: для Mn_3O_4 $M=228.81 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$, $d=4.70 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ [4], $\omega=1.86 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$; для Mn_2O_3 $M=157.87 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$, $d=4.50 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, $\omega=1.50 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$; для MnO_2 $M=86.94 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$, $d=5.026 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, $\omega=9.38 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ [1].

Виявилось, що температури мінімальних похибок $k_{Z\alpha}$ а також величини коефіцієнтів α в

Т а б л и ц я 3

Параметри рівняння Арреніуса константи $k_{Z\alpha}$ і каталітичні активності гіпотетичних форм оксидів

Оксид	k_{ef}	E , кДж·моль ⁻¹	$k^0 \cdot 10^{17}$, см ³ ·моль ⁻¹ ·хв ⁻¹	A_{660}
MnO	k_{min}	170.8	4.28	1000
	k_{iter}	170.2	3.83	990
Mn ₃ O ₄	k_{min}	170.5	5.37	1340
	k_{iter}	170.2	5.11	1330
Mn ₂ O ₃	k_{min}	170.5	4.62	1150
	k_{iter}	170.2	4.39	1140
MnO ₂	k_{min}	170.8	4.33	1010
	k_{iter}	170.2	3.88	1010
Середнє по оксидам	k_{min}	170.7	4.63	1120
	k_{iter}	170.2	4.27	1110
Середнє по оксидам	k_{min}, k_{iter}	170.5	4.45	1110

формулі (13) не залежать від гіпотези щодо оксиду марганцю. Параметри Арреніуса константи $k_{Z\alpha}$ а також каталітичні активності гіпотетичних форм оксидів при температурі 660 К наведені в табл. 3.

Дані табл. 3 засвідчують, що енергія активації і передекспоненційний множник константи швидкості каталітичного процесу $k_{Z\alpha}$ практично не залежать від того, яка форма оксиду приймається при розрахунку константи. Використовуючи середньоарифметичне значення E і середньгеометричне k^0 для k_{min} і k_{iter} і для всіх оксидів, одержали формулу, що виражає температурну залежність каталітичної активності оксидів марганцю в реакції окиснення сажі:

$$A_{\alpha} = \frac{k_{Z\alpha}}{k_C} = 0.00155 \exp\left(\frac{74000}{RT}\right). \quad (17)$$

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 25.04.2005

Згідно з цією формулою, константа швидкості каталітичного процесу $k_{Z\alpha}$ в температурному інтервалі її визначення 633—776 К більша за константу швидкості некаталітичного процесу в 2000—150 раз.

Таким чином, проведене дослідження показало, що запропонований метод визначення константи швидкості каталітичного процесу окиснення сажі дозволяє кількісно оцінити активність каталізатора.

РЕЗЮМЕ. Исследовано окисление сажи кислородом воздуха в присутствии ацетата марганца при атмосферном давлении в температурном интервале 633-773 К. Установлено, что при определенных условиях каталитическое окисление сажи проходит в двух разных стационарных режимах. Сделана попытка оценить константу скорости только каталитического процесса путем вычленения ее из эффективной константы k_{ef} , которая характеризует суммарный процесс и определяется при обработке экспериментальной кинетической кривой.

SUMMARY. The soot oxidation by air oxygen in presence of manganese acetate at atmospheric pressure in temperature interval 633—773 K is investigated. It is established that under specific conditions the catalytic oxidation of soot passed in two different stationary modes. The attempt of estimation of rate constant of only catalytic process is done by counting it from the effective constant k_{ef} that characterizes a total process and is determined from experimental kinetic curve.

1. Справочник химика. -Л.-М: Химия, 1964. -Т. 2.
2. Забуга В.Я., Даценко Д.Ф., Цапюк Г.Г. и др. // Химия тв. топлива. -1983. -№ 5. -С. 41—44.
3. Забуга В.Я., Цапюк Г.Г., Бударин В.Л. та ін. // Укр. хім. журн. -2004. -70, № 3. -С. 32—35.
4. Физико-химические свойства окислов / Под ред. Г.В. Самсонова. -М.: Металлургия, 1969.